

(a) ⑤ 103 54 094.1-57

Int. Cl.:

G 02 b, 1/10

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.:

42 h, 8

BEST AVAILABLE COPY

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

# Offenlegungsschrift 2 321 159

Aktenzeichen: P 23 21 159.8

Anmeldetag: 26. April 1973

Offenlegungstag: 31. Oktober 1973

Ausstellungsriorität: —

⑩

Unionspriorität

⑪

Datum: 26. April 1972

⑫

Land: Japan

⑬

Aktenzeichen: 42031-72

⑭

Bezeichnung: Mehrfachschicht-Antireflexbeschichtung

⑮

Zusatz zu: —

⑯

Ausscheidung aus: —

⑰

Anmelder: Nippon Kogaku K.K., Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG: Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dr.-Ing. Ae.E.; Pat.-Anwälte, 8000 München

⑲

Als Erfinder benannt: Ikeda, Hideo, Kamakura, Kanagawa (Japan)

DT 2 321 159

26. April 1973  
PH 6428

2321159

NIPPON KOGAKU K. K.  
2-3, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

### Mehrfachschicht -Antireflexbeschichtung

Die Erfindung bezieht sich auf eine Antireflexbeschichtung, die aus mehreren aufeinanderfolgenden dünnen Schichten besteht.

Aus der deutschen Patentschrift 742.463 ist z. B. bekannt, eine Schicht mit einem bestimmten, gewünschten Brechungsindex zur Änderung des Reflexionsvermögens eines Gegenstandes dadurch herzustellen, daß man viele sehr dünne Teilschichten abwechselnd übereinander auf den betreffenden Gegenstand aufbringt, und daß dadurch dieselbe Wirkung hervorgerufen wird; die eine einheitliche Schicht des gewünschten Brechungsindex haben würde. Die Dicke der Schichten beträgt weniger als  $\lambda/4$  worin  $\lambda$  die Lichtwellenlänge ist. Eine Kombination bzw. ein Aufbau aus zwei oder drei Schichten aus physikalisch-chemisch beständigen Materialien, die als Mehrfachschicht für Antireflex-Beschichtung oder -Belag Verwendung findet, kann äquivalent durch eine Einzelschicht beschrieben bzw. ersetzt werden, deren Brechungsindex zwischen dem Maximalwert und dem Minimalwert der aufeinander geschichteten Materialien liegt. Der Brechungsindex der Einzelschicht liegt auch in dem Bereich, in dem die Brechungsindizes der zur Verfügung stehenden Beschichtungsmaterialien abhängig von der Wellenlänge variieren. Der Wellenlängenbereich wird durch einen Wellenzahlbereich ( $1-\varsigma$ ,  $1+\varsigma$ ) wiedergegeben,

309844/0519

worin  $G = \lambda_s / \lambda$  und  $\lambda_s$  die Standardwellenlänge ist, für die gewöhnlich der Wert 5500 Å genommen wird. Speziell von L. I. Epstein wurde ausgeführt, daß eine Mehrschichten-Beschichtung mit symmetrischem Aufbau durch eine Einzelschicht ersetzt werden kann, die einen äquivalenten Brechungsindex gemäß der Theorie äquivalenter Beschichtung hat.

Diese Eigenschaft bzw. Erkenntnis kann auf eine 3-Schichten-Beschichtung angewendet werden, die einen Aufbau hat:

Substrat -  $\lambda/4$  -  $\lambda/2$  -  $\lambda/4$  - Medium. Sofern diejenige Schicht, die an das Substrat angrenzt, durch eine 3-Schichten-Beschichtung mit äquivalentem Brechungsindex ersetzt wird und der Brechungsindex der an das Substrat angrenzenden Schicht der neuen 3-Schichten-Schicht so gewählt ist, daß eine möglichst gute Anpassung an das Substrat erreicht ist, kann eine Anti-reflex-Beschichtung erreicht werden, die unabhängig, d. h. nicht beeinflußt ist, von dem Brechungsindex des Substrats. Einzelheiten hierzu sind in den US-Patentschriften 3.432.225 und 3.565.509 beschrieben.

Mit den unterschiedlichsten Verwendungen von photographischen Linsen, mit der Entwicklung von optischen Instrumenten und mit der Entwicklung und Anpassung von photoempfindlichen Materialien für eine größere Bandbreite bzw. größeren Wellenlängenbereich und die speziellen Verwendungen solchen photoempfindlichen Materials ist das Problem entstanden, den Reflexionskoeffizienten, z. B. bei Linsen und optischen Instrumenten, in einem weiten Bereich vom nahen Ultraviolett bis zum nahen Ultrarot zu vermindern.

Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine verbesserte Antireflex-Beschichtung, aufbauend auf einer Beschichtung der üblichen Art: Substrat -  $\lambda/4$  -  $\lambda/2$  -  $\lambda/4$  - Medium, aufzufinden, die eine größere Bandbreite hat.

Diese Aufgabe wird durch eine nicht absorbierende, im wesentlichen farblose Mehrschichten-Antireflex-Beschichtung, die geeignet ist zur Verwendung auf einem Substrat, dessen Brechungsindex zwischen 1,43 und 2,0 beträgt, gelöst und die erfindungsgemäß gekennzeichnet ist durch eine erste Schicht aus einem Beschichtungsmaterial, das einen niedrigen Brechungsindex hat, die auf dem Substrat aufgebracht und die weniger als  $\lambda/4$  dick ist, durch eine zweite Schicht aus einem Beschichtungsmaterial, das einen hohen Brechungsindex hat, die auf der ersten Schicht aufgebracht und weniger als  $\lambda/4$  dick ist, durch eine dritte Schicht aus einem Beschichtungsmaterial, das einen niedrigen Brechungsindex hat, die auf der zweiten Schicht aufgebracht ist und eine Dicke hat, die ungefähr zwischen  $5\lambda/16$  und  $7\lambda/16$  liegt, durch eine vierte Schicht aus einem Beschichtungsmaterial, das einen hohen Brechungsindex hat, die auf der dritten Schicht aufgebracht und weniger als  $\lambda/4$  dick ist, durch eine fünfte Schicht aus einem Beschichtungsmaterial, das einen niedrigen Brechungsindex hat, die auf der vierten Schicht aufgebracht und weniger als  $\lambda/4$  dick ist, durch eine sechste Schicht aus einem Beschichtungsmaterial, das einen hohen Brechungsindex hat, die auf der fünften Schicht aufgebracht und dicker als  $\lambda/2$  ist und durch eine siebente Schicht aus einem Beschichtungsmaterial, das einen niedrigen Brechungsindex hat, die auf der sechsten Schicht aufgebracht und angenähert, insbesondere wenigstens angenähert,  $\lambda/4$  dick ist, wobei  $\lambda$  eine ausgewählte Wellenlänge im Bereich zwischen dem nahen Ultraviolett und dem nahen Infrarot ist.

Als Beschichtungsmaterial mit hohem Brechungsindex wird insbesondere  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $TaO_3$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Pr_6O_{11}$ ,  $Ta_2O_3$ ,  $Pr_6O_{11}$  oder  $InO_2$  verwendet. Als Beschichtungsmaterial mit niedrigem Brechungsindex eignet sich  $MgF_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Na_3AlF_6$  oder  $LiF$ . Insbesondere ist das Beschichtungsmaterial für die erste, dritte, fünfte und siebente Schicht jeweils das gleiche Material mit niedrigem Brechungsindex. Insbesondere ist das Beschichtungsmaterial für die zweite, vierte und sechste Schicht jeweils das gleiche, das einen hohen Brechungsindex hat.

Als Material mit niedrigem Brechungsindex wird vorzugsweise  $MgF_2$  und als Material mit hohem Brechungsindex wird vorzugsweise  $ZrO_2$  verwendet.

Der Erfindung liegen unter anderem folgende Überlegungen zugrunde:

Um eine Antireflex-Beschichtung mit aufgabengemäß großer Bandbreite zu erreichen, hat es sich als unzulänglich erwiesen, den Brechungsindex jeder einzelnen Schicht einer 3-Schichten-Beschichtung der Art: Substrat -  $\lambda/4$  -  $\lambda/2$  -  $\lambda/4$  - Medium, in der einfachen Weise der Anwendung des Konzepts abwechselnder Schichten anzugeben, da die Veränderung der Größe bzw. die Abhängigkeit der Brechungsindizes mit bzw. von der Wellenlänge wenigstens mit in Betracht gezogen werden muß. Im Zusammenhang mit der Erfindung, wird eine Antireflex-Beschichtung in Ausdrücken bzw. Begriffen ihrer Eigenschaften als Mehrschichten-Beschichtung betrachtet und der Aufbau einer solchen Beschichtung als fundamentale periodische Schicht angesehen oder auch bezeichnet. Zur Vereinfachung der Beschreibung der Erfindung wird der Wellenlängenbereich von einem nicht durchlässigen Band (Sperrband) bis zum nächsten bzw. benachbarten nicht durchlässigen Band als Periodenbreite der fundamentalen periodischen Schicht wiedergegeben.

Dementsprechend ist aufgabengemäß die Periodenbandbreite einer fundamentalen periodischen Schicht vergrößert worden.

Es wird hier angenommen, daß von der fundamentalen periodischen Schicht die oberste Schicht, die an das Medium angrenzt, aus einem Beschichtungsmaterial besteht, das den niedrigsten möglichen Brechungsindex hat, wie ihn z. B. Magnesiumfluorid ( $MgF_2$ ), Lithiumfluorid (LiF) oder Cryolite ( $Na_3AlF_6$ ) aufweisen, und daß eine Zwischenschicht, die an die oberste Schicht angrenzt aus einem Beschichtungsmaterial besteht, wie z. B. Zirkonoxyd ( $ZrO_2$ ), Titanoxyd ( $TiO_2$ ) oder Skandiumoxyd ( $Sc_2O_3$ ).

Allgemein läßt sich die Periodenbreite der fundamentalen periodischen Schicht verbessern, indem die Dicke einer solchen Schicht vergrößert wird. Mit dieser Methode wird zwar eine Verbesserung für senkrecht einfallende Strahlung erreicht, aber für schräg bzw. flach einfallende Strahlung ergibt sich eine Verschlechterung. Das heißt, die Winkelcharakteristik wird insgesamt verschlechtert.

In diesem Falle könnte die periodische Breite der fundamentalen periodischen Schicht vergrößert werden, indem die Dicke der Schicht in geringem Maße vergrößert wird, sofern der Brechungsindex wesentlich vergrößert oder verkleinert werden könnte, und zwar für Wellenzahlen mit  $\zeta$ -Werten in der Nähe von  $0,3 - 0,35$  bei einem Wellenzahlbereich  $(1-\zeta, 1+\zeta)$ , bezogen auf den Brechungsindex im Zentrum des Wellenlängenbereiches. Das Zentrum ist durch die Wellenzahl 1 bestimmt.

Weitere Erläuterungen der Erfindung werden durch die nachfolgende Beschreibung und durch die Figuren gegeben.

Zunächst werden die Prinzipien, auf denen die Erfindung beruht, ins einzelne gehend beschrieben.

Wenn sich der Brechungsindex der obersten Schicht, die an das Medium angrenzt, bei einer Beschichtung der üblichen Art, Substrat -  $\lambda/4$  -  $\lambda/2$  -  $\lambda/4$  - Medium daraus ergibt, daß nur eine begrenzte Anzahl physikalisch-chemisch stabiler Materialien wie z. B.  $MgF_2$ ,  $LiF$ , Cryolite usw. zur Verfügung stehen, hat die Zwischenschicht keinen Einfluß auf den Gesamtreflexionsfaktor im Zentrum des Wellenbereiches. Das heißt, daß die Zwischenschicht zu einer "Leerschicht" wird. Daher kann der Brechungsindex der an das Substrat angrenzenden Schicht durch Ermittlung des restlichen Reflexionsfaktors bestimmt werden, der im Zentrum des Wellenlängenbereiches noch vorliegt, wobei der Brechungsindex des Substrats zu bestimmen ist.

Weiterhin kann der Brechungsindex der Zwischenschicht, der insoweit irrelevant war, jetzt erhalten werden dadurch, daß der Brechungsindex der Schicht, die an das Substrat angrenzt, in Bezug auf das Zentrum des Wellenlängenbereiches bestimmt wird, daß der Brechungsindex der obersten Schicht, die an das Medium angrenzt, bestimmt wird und daß der im Randbereich des Wellenlängenbereiches noch zulässige restliche Reflexionsfaktor bestimmt wird. Einzelheiten hierzu können der französischen Patentschrift 1.005.866 entnommen werden.

Um eine weitere Steigerung der Antireflex-Wirkung der Antireflex-Beschichtung der beschriebenen Art, die sich aus der oben beschriebenen Methode ergibt, zu erreichen, eignen sich die folgenden zwei verschiedenen Verfahren speziell für den Fall des Reflexionsfaktors bzw. der Reflexionsverminderung im Wellenzahlbereich von 0,7 - 1,3, d. h. mit  $\zeta = 0,3$ . Es sind dies die Verfahren:

- (I) Die an das Substrat angrenzende Schicht durch eine Schicht zu ersetzen, die einen höheren Brechungsindex als die Zwischenschicht hat und die eine Dicke  $\lambda/4 + m \cdot \lambda/2$  hat, worin  $m = 1, 2, 3$  usw. ist.
- (II) Die Zwischenschicht durch eine Schicht zu ersetzen, die gegenüber der Schicht, die an das Medium angrenzt, einen niedrigeren Brechungsindex hat und eine Dicke  $\lambda/2 + m \cdot \lambda$  hat, worin  $m = 1, 2, 3$  usw. ist.

Figur 1 zeigt ein Diagramm, das die Methode angibt, nach der, auf die Wellenzahl 0,7 zugeschnitten, der Ersatz für die an das Substrat angrenzende Schicht einer konventionellen 3-Schichten-Belegung der Art: Substrat -  $\lambda/4$  -  $\lambda/2$  -  $\lambda/4$  - Medium, durchgeführt werden kann.

Figur 2 zeigt ein ähnliches Diagramm für die Wellenzahl 1,3.

Figur 3 zeigt ein Diagramm, das eine Methode angibt, nach der eine Verbesserung für die Wellenzahl 0,7 erreicht werden kann, und zwar durch Ersatz der Zwischenschicht in einer wie oben angegebenen 3-Schichten-Belegung.

Figur 4 gibt ein ähnliches Diagramm für die Wellenzahl 1,3 an.

Figur 5 gibt eine Kurve wieder, aus der die spektrale Charakteristik zu entnehmen ist, die durch eine 5-Schichten-Belegung der Art: Substrat -  $\lambda/4$  -  $\lambda/4$  -  $\lambda/4$  -  $\lambda/2$  -  $\lambda/4$  - Medium erreicht wird, die die Zahlenwerte hat, die in Tabelle I angegeben sind und.

Figur 6 gibt in Form einer Kurve die spektrale Charakteristik an, die mit einer 7-Schichten-Belegung nach der vorliegenden Erfindung erreicht wird, die die Zahlenwerte hat, die in der Tabelle II angegeben sind.

Im folgenden wird mit Hilfe der Figuren 1 bis 4 die Verwirklichung der beiden voranstehend mit den römischen Zahlen I und II bezeichneten Verfahren näher erörtert.

Den wiedergegebenen Figuren liegt eine Beschichtung der grundlegenden Form: Substrat -  $\lambda/4$  -  $\lambda/2$  -  $\lambda/4$  - Medium zugrunde, bei der die Brechungsindizes für die oberste Schicht 1,4, für die Zwischenschicht 2,0 und für das Substrat 1,52 betragen. Der Brechungsindex für das Substrat ist hier zwar mit 1,52 zugrundegelegt, aber dieser Brechungsindex kann auch kleiner als 1,52 sein.

Figur 1 zeigt eine Durchführung bzw. Realisierung des Verfahrens II für die Wellenzahl 0,7. Figur 2 zeigt das Gleiche für die Wellenzahl 1,3. Figur 3 zeigt eine Realisierung des Verfahrens für die Wellenzahl 0,7. Figur 4 zeigt eine Realisierung nach Verfahren I für die Wellenzahl 1,3.

30984470519

In den Figuren ist das Reflexionsverhalten in Vektordarstellung wiedergegeben.

Der Kreis mit dem Mittelpunkt im Null-Punkt des Vektors bzw. der Vektordarstellung gibt den Bereich an, in dem der Reflexionsfaktor  $R$  innerhalb 0,3 % liegt. Mit anderen Worten, wenn das Ende des zusammengesetzten Vektors innerhalb eines solchen Kreises liegt, liegt die Gesamtreflexion innerhalb 0,3 %. In Fig. 1 geben die mit  $\alpha$  bezeichneten Vektoren einen Fall an, bei dem bei einer 3-Schichten-Belegung der Brechungsindex derjenigen Schicht variiert ist, die an das Substrat angrenzt. Die Enden dieser Vektoren sind durch eine gestrichelte Linie  $p$  überquert. Der mit  $\beta$  gekennzeichnete Vektor zeigt den Fall, bei dem Verbesserungen dadurch erreicht sind, daß für die Dicke bzw. für den Brechungsindex der Zwischenschicht die Werte  $3 \lambda/2$  bzw. die Größenordnung  $1,5 (1,5 + 1,59)$  gewählt worden sind. In ähnlicher Weise geben in Fig. 2 die mit ausgezogener Linie dargestellten Vektoren, die im Null-Punkt beginnen, einen üblichen Antireflex-Belag der Form: Substrat -  $\lambda/4 - \lambda/2 - \lambda/4$  - Medium, wieder. Die gestrichelte Linie  $p$  zeigt Fälle, bei denen der Brechungsindex der an das Substrat angrenzenden Schicht unterschiedlich ist. Aus diesen Fällen ist zu sehen, daß der restliche Reflexionsfaktor  $R'$  viel größer als 0,3 % ist. Der mit  $\beta$  gekennzeichnete Vektor zeigt einen Fall, in dem der Brechungsindex der Zwischenschicht variiert ist. In diesem Falle ist der restliche Reflexionsfaktor  $R_{opt}$  angenähert 0,3 %. Ähnlich ist in Fig. 3 eine strichpunktierter Linie  $s$  dargestellt, die einen Fall zeigt, bei dem die an das Substrat angrenzende Schicht einen Brechungsindex von ungefähr 2,5 und eine Dicke mit  $3 \lambda/4$  hat. Dies ist auch der Fall in Fig. 4. In beiden Fällen der Figuren 3 und 4 kann der restliche Reflexionsfaktor  $R_{opt}$  auf ungefähr 0,3 % gebracht werden.

Es stehen an sich die zwei oben beschriebenen Verfahren zur Verfügung. Es wird aber zu zeigen sein, daß die Verbesserung, die mit der Methode (I) erreicht wird, im Hinblick auf mögliche Verschlechterung der Winkelcharakteristik, die sich aus der Vergrößerung der Dicke der Schicht ergeben kann, zu bevorzugen ist.

Wenn, entsprechend Verfahren (I), die Reflexion für eine Beschichtung der Art: Substrat -  $3\lambda/4$  -  $\lambda/2$  -  $\lambda/4$  - Medium, im Mittenbereich beseitigt ist, ist die Beziehung realisiert, wie sie von A.F. Turner vorgeschlagen worden ist:

$$n_3^2 = n_1^2 n_s \quad \dots \dots \dots \quad (1),$$

darin ist  $n_1$  der Brechungsindex der obersten Schicht,  $n_3$  der Brechungsindex der an das Substrat angrenzenden Schicht und  $n_s$  ist der Brechungsindex des Substrats.

Dort, wo noch etwas restliche Reflexion R im Mittenbereich vorhanden ist, wird die Gleichung (1):

$$\frac{1 - \sqrt{R}}{1 + \sqrt{R}} n_3^2 = n_1^2 n_s \quad \dots \dots \dots \quad (1').$$

Sie bestimmt den Brechungsindex der an das Substrat angrenzenden Schicht im Mittenbereich. Falls z. B. die Brechungsindizes des Substrats, der obersten Schicht und der Zwischenschicht die Werte 1,52, 1,39 und 2,0 betragen, sieht man, daß die unterste Schicht einen Brechungsindex von 2,5 und eine Dicke von  $3\lambda/4$  im Randbereich der Wellenzahl (0,7, 1,3) und einen Brechungsindex von 1,67 und eine Dicke von  $3\lambda/4$  im Mittenbereich hat.

Für eine Beschichtung derart: Substrat -  $\lambda/4$  -  $\lambda/2$  -  $\lambda/4$  - Medium, bedeutet dies, daß die  $\lambda/4$ -Schicht, die an das Substrat angrenzt, durch eine Schicht ersetzt ist, die den oben angegebenen Brechungsindex und eine Dicke  $3\lambda/4$  hat.

Unter den vorhandenen Schichtmaterialien, die physikalisch-chemisch stabil sind, ist kein Material zu finden, dessen Brechungsindex in größerem Maße variabel für große Wellenlängenveränderung ist, wie dies für das vorangehend beschriebene Beispiel angegeben ist. Ein solches Material müßte einen Brechungsindex von 1,67 im Mittenbereich und einen Brechungsindex von 2,5 im Randbereich haben.

Andererseits ist es aber für den voranstehend beschriebenen Fall theoretisch möglich, der geforderten großen Veränderung des Brechungsindex abhängig von der Wellenlänge zu genügen, und zwar durch eine große Veränderung des äquivalenten Brechungsindex, ausgedrückt entsprechend der Theorie äquivalenter Beschichtung nach Herpin, und des äquivalenten Brechungsindex, ausgedrückt durch das nicht durchlassende Band, d. h. das Sperrband. In einem solchen Falle ist der Umstand in Betracht zu ziehen, daß die Brechungsindizes im sichtbaren Rambereich und im nahen ultravioletten und nahen infraroten Bereich variabel sind in Bezug zum Brechungsindex im Mittenbereich für die Wellenlänge. In diesem Falle ist es wünschenswert, daß die spektrale Charakteristik, die durch die äquivalente Dicke und den äquivalenten Brechungsindex repräsentiert wird, symmetrische Eigenschaft um die Mittenwellenlänge des Wellenlängenbereiches hat. Das bedeutet, daß eine Zusammenstellung durch eine symmetrische Beschichtung zu wählen ist, die eine Dicke hat, die im wesentlichen äquivalent  $p \lambda/4$  ist, worin  $p$  eine ganze Zahl ist.

Nach einer solchen Theorie ist es möglich, der oben angegebenen Eigenschaft mit einem Aufbau zu genügen, der eine Kombination von Schichten mit  $p \lambda/4$  hat, worin  $p$  eine ganze Zahl ist. Man kann damit die Grenzen überwinden, die für eine Beschichtung der üblichen Art: Substrat -  $\lambda/4$  -  $\lambda/2$  -  $\lambda/4$  - Medium, bestehen.

Im allgemeinen ist es aber nicht so einfach, Schichtmaterialien aufzufinden, deren Brechungsindizes passend für die jeweiligen Schichten sind, die erforderlich sind, um den beschriebenen Aufbau zu erreichen.

Diese Aufgabe wird aber durch ein Verfahren gelöst, wie es im folgenden beschrieben wird. Durch Einführung einer charakteristischen Matrix IM, die die elektrischen und magnetischen Felder im Inneren der Beschichtung in Matrixgrößen ausdrückt, kann das elektrische Feld in der Mehrschichten-Beschichtung ausgedrückt werden durch das Produkt der charakteristischen Matrizen der entsprechenden Schichten, die die Beschichtung bilden. Die Art dieser charakteristischen Matrizen macht den Brechungsindex zu einem gewissen Maße symmetrisch. Eine Mehrschichten-Beschichtung, die in ihren Dicken symmetrisch ist, kann ersetzt werden durch eine gewisse äquivalente Einschichten-Beschichtung für einen Bereich, der die oben gegebene Beziehung erfüllt. Es werden für die an das Substrat angrenzende Schicht der Suffix a, für die Zwischenschicht b und für die an das Medium angrenzende Schicht c verwendet, wobei sich die Schichten auf eine übliche 3-Schichten-Beschichtung beziehen. Die Matrix ist dann:

$$IM = \left( \begin{array}{cc} cosg_a & \frac{j}{n_a} sing_a \\ jn_a sing_a & cosg_a \end{array} \right) \cdot \left( \begin{array}{cc} cosg_b & \frac{j}{n_b} sing_b \\ jn_b sing_b & cosg_b \end{array} \right)$$

$$X \left( \begin{array}{cc} cosg_c & \frac{j}{n_c} sing_c \\ jn_c sing_c & cosg_c \end{array} \right) \dots \dots \dots (2),$$

$$k = 2\pi \frac{n_k d_k}{\lambda_s} \cdot \frac{\lambda_s}{\lambda} \text{ ist.}$$

Weiterhin steht darin  $k$  für a, b oder c,  $n_k$  ist der Brechungsindex,  $d_k$  ist die Dicke der Beschichtung und  $j$  bezeichnet die imaginäre Zahl ( $\sqrt{-1}$ ). Sofern der Unterschied zwischen den Größen  $n_a$  und  $n_c$  sehr klein ist, kann vereinfacht geschrieben werden:

$$n_a = n_c \left( 1 + \frac{\Delta n}{n_c} \right)$$

Wenn  $\Delta n/n_c$  in der Größe von 0,05 ist, lautet die Matrix:

$$\text{IM} \approx \begin{pmatrix} \frac{n_c}{n_c + \Delta n} & 0 & \cos g_c & \frac{j}{n_c} \sin g_c \\ 0 & \frac{n_c + \Delta n}{n_c} & j n_c \sin g_c & \cos g_c \\ \cos g_b & \frac{j}{n_b} \sin g_b & \cos g_c & \frac{j}{n_c} \sin g_c \\ j n_b \sin g_b & \cos g_b & j n_c \sin g_c & \cos g_c \end{pmatrix}$$

Dieser Ausdruck für die Matrix kann weiter vereinfacht werden, wie folgt, indem die entsprechenden Matrizen miteinander multipliziert werden. Dies ergibt:

$$\text{IM}^* = \begin{pmatrix} \cos(\Pi)^* & \frac{j}{N^*} \sin(\Pi)^* \\ J N^* \sin(\Pi)^* & \cos(\Pi)^* \end{pmatrix} \dots \dots (3)$$

worin  $(\Pi)^* = 2\pi \frac{N^* D^*}{\lambda_s} \cdot \frac{\lambda_s}{\lambda}$  ist.

Wenn  $N$  der äquivalente Brechungsindex einer symmetrischen 3-Schichten-Beschichtung ist, dann ist

$$N^* \cong N \left( 1 + \frac{\Delta n}{n_c} \right) \dots \dots \dots (4)$$

309844/0519

worin das Zeichen  $\cong$  zwischen den beiden Seiten der Gleichung "ungefähr gleich" bedeutet.

Die Größe  $N^*$  wird als pseudo-äquivalenter Brechungsindex einer pseudo-symmetrischen 3-Schichten-Beschichtung bezeichnet. Weiter soll  $ND$  die äquivalente Dicke der 3-Schichten-Beschichtung und  $N^*D^*$  die pseudo-äquivalente Dichte der pseudo-symmetrischen 3-Schichten-Beschichtung sein. Dann ergibt sich die Beziehung:

$$N^*D^* \cong ND \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (5)$$

Diese Beziehungen geben an, daß der Freiheitsgrad für die Kombination vorhandener Beschichtungsmaterialien, die physikalisch-chemisch stabil sind, vergrößert werden kann. Es ist daraus zu sehen, daß sogar bei ein und demselben Beschichtungsmaterial der Freiheitsgrad des Ausdrucks des äquivalenten Brechungsindex dadurch vergrößert werden kann, daß Unterschiede im Brechungsindex ausgenutzt werden, die durch Steuerung solcher Faktoren wie das Maß des Vakuums und der Temperatur erreicht werden können. Wie insbesondere aus der Formel (4) zu ersehen ist, kann für die entsprechenden Wellenlängen eine gleichförmige Vergrößerung oder Verkleinerung um  $\Delta n/n_x \times 100 (\%)$  erreicht werden. In den Randbereichen der Wellenlänge, wie in den Figuren 3 und 4 gezeigt, kann durch den Brechungsindex, der stark unterschiedlich von dem im Mittenbereich der Wellenlänge ist, ein Aufbau einer 3-Schichten-Beschichtung bestimmt werden, die den Anforderungen genügt, und zwar dadurch, daß man Bezug nimmt auf das nicht durchlässige Band, d. h. auf das Sperrband, in solchen Randbereichen der Wellenlänge. Bei einer symmetrischen 3-Schichten-Beschichtung mit einer 3/4-Schicht seien  $n_u$  und  $n_v$  die Brechungsindizes der an das Substrat angrenzenden Schicht und der nächst folgenden Schicht und  $d_u$  und  $d_v$  seien die Dickenabmessungen dieser Schichten. Dann ist unter der Bedingung, daß

$$\begin{cases} 2n_u d_u + n_v d_v = 3\lambda/4 \\ n_u d_u = n_v d_v \end{cases} \quad 309844/0519$$

ist, die Gleichung zu gewinnen:

$$|\cos g_H| = n_u / (n_u + n_v) \dots \dots \dots (6),$$

$$\text{worin } g_H = 2\pi(n_{uv}/\lambda_s)(\lambda_s/\lambda_H),$$

und worin  $\lambda_s / \lambda_H = \sigma$  und  $\lambda_H$  die Wellenlänge im Wellenlängenbereich, gegeben durch  $1,25 < \sigma < 0,7 > \sigma$ , angeben. Somit gibt  $g_H$  die Beziehung zwischen  $n_u$  und  $n_v$  nach Gleichung (6) an. Inzwischen erhält man den Wert für den idealen Brechungsindex für die an das Substrat angrenzende Schicht aus der Gleichung (1') unter Betracht des restlichen Reflexionsfaktors R in der Mitte des Wellenlängenbereiches. Der äquivalente Brechungsindex N wird in Bezug auf den idealen Brechungsindex durch die nachfolgende Gleichung angegeben:

$$N = n_u \sqrt{\frac{n_u n_v \sin Z g_u \cos g_v + (n_v^2 \cos^2 g_u - n_u^2 \sin^2 g_u) \sin g_v}{n_u n_v \sin Z g_u \cos g_v + (n_u^2 \cos^2 g_u - n_v^2 \sin^2 g_u) \sin g_v}} \dots (6')$$

Die Werte für  $n_u$  und  $n_v$  ergeben sich aus den beiden Gleichungen (6) und (6') oder aus den Gleichungen (6), (6') und (4). Auf diese Weise ergibt sich eine 5-Schichten-Antireflex-Beschichtung derart: Substrat -  $\lambda/4 - \lambda/4 - \lambda/4 - \lambda/2 - \lambda/4$  - Medium, die eine Breitband-Antireflex-Beschichtung ist, und zwar für einen größeren Bereich als dem einer üblichen 3-Schichten-Antireflex-Beschichtung derart: Substrat -  $\lambda/4 - \lambda/2 - \lambda/4$  - Medium.

Die Tabelle I gibt einige Beispiele für Zahlenwerte an. Darin ist  $n_A$  der Brechungsindex des Mediums, z. B. der Luft,  $n_1$  und  $n_5$  sind die Brechungsindizes der aufeinander folgenden Schichten, beginnend mit der obersten oder ersten Schicht, und  $n_s$  ist der Brechungsindex des Substrats.

Tabelle I

	<u>a</u>	<u>b</u>
Medium	$n_A = 1.0$	$n_A = 1.0$
$\lambda/4$	$n_1 = 1.39$	$n_1 = 1.39$
$\lambda/2$	$n_2 = 2.0$	$n_2 = 2.1$
$\lambda/4$	$n_3 = 1.62$	$n_3 = 1.54$
$\lambda/4$	$n_4 = 1.58$	$n_4 = 1.39$
$\lambda/4$	$n_5 = 1.64$	$n_5 = 1.58$
Substrat	$n_s = 1.58$	$n_s = 1.74$

Die damit erreichte spektrale Charakteristik gibt Fig. 5 wieder. In dieser Figur ist auf der Ordinate der Brechungsindex und auf der Abszisse die Wellenlänge aufgetragen. Bezuglich der vorliegenden Erfindung betreffen die obigen Angaben eine Grundform.

Diese Grundform begegnet jedoch einem Problem, das nachfolgend beschrieben wird. Erstens sind nicht immer die erforderlichen Beschichtungsmaterialien aufzufinden, mit denen der passendste Aufbau für verschiedene unterschiedliche Brechungsindizes des Substrats erreichbar ist. Weiter ist, falls solche Kombinationen aufgefunden sind, die Verwendung von 4 oder 5 verschiedenen Beschichtungsmaterialien in der Verarbeitung unpraktisch. Außerdem ist es häufig schwierig, bei diesen Beschichtungsmaterialien ausreichende physikalisch-chemische Stabilität zu erhalten.

Um diese Schwierigkeiten zu überwinden, kann eine Kombination aus nur zwei stabilen Beschichtungsmaterialien angewendet werden, wobei der Umstand ausgenutzt wird, daß mit einer solchen Kombination jeglicher gewünschter Brechungsindex erreicht werden kann, der zwischen den Werten der Brechungsindizes

309844/0519

der beiden Materialien liegt.

Entsprechend der Lehre der vorliegenden Erfindung, werden, sobald der äquivalente Brechungsindex und die äquivalente Dicke der symmetrischen Beschichtung nach der Theorie äquivalenter Beschichtung bestimmt sind, die Dickenabmessungen der entsprechenden dünnen Schichten hauptsächlich nach der äquivalenten Dicke ermittelt, so daß keine Freiheit mehr für die Berücksichtigung der Dispersion des Brechungsindex besteht. Jedoch kann die Veränderung des Brechungsindex dadurch mit einbezogen werden, daß bezüglich der Dicke eine Asymmetrie eingeführt wird. Zum Beispiel kann für den Fall einer 3-Schichten-Beschichtung mit  $(n_a, n_{ad_a})(n_b, n_{bd_b})(n_c, n_{cd_c})$ , worin  $n_{ad_a}$  usw. die optischen Dicken sind, eine Asymmetrie vorgesehen werden, und zwar mit Hilfe der Veränderung  $\Delta d$ . Diese wird abgeleitet aus der Beziehung  $d_a = d_c \pm \Delta d$ . Der Fall  $\Delta d=0$  ergibt eine symmetrische Beschichtung.

Aus diesem Umstand folgt, daß die erwähnte Grundform einer 5-Schichten-Beschichtung durch die Werte eines 7-Schichten-Typus einer Beschichtung ausgedrückt werden kann, wobei zwei voneinander verschiedene physikalisch-chemisch stabile Materialien verwendet sind.

Nachfolgend wird ein diesbezügliches Beispiel gezeigt. Es handelt sich dabei um eine 5-Schichten-Beschichtung der Art: Substrat -  $\lambda/4, n_1$  -  $\lambda/4, n_2$  -  $\lambda/4, n_3$  -  $\lambda/2, n_4$  -  $\lambda/4, n_5$  - Medium, die als 9-Schichten-Beschichtung ausgeführt sein kann. Dabei ist eine symmetrische 3-Schichten-Beschichtung anstelle der an das Substrat angrenzenden Schicht ( $\lambda/4, n_1$ -Schicht) und anstelle der dritten Schicht ( $\lambda/4, n_3$ -Schicht) jeweils vorgesehen. Wenn der Brechungsindex allein unter Vernachlässigung der Dicke in Betracht gezogen wird, kann eine solche 9-Schichten-Beschichtung wie folgt ausgedrückt werden:

Substrat -  $n_{11} - n_{12} - n_{13} - n_2 - n_{31} - n_{32} - n_{33} - n_4 - n_5$  - Medium. Hieraus kann eine 7-Schichten-Beschichtung gemacht

unter Beachtung der Beziehung, daß  $n_{11} = n_{13} = n_2 = n_{32} = n_5$  und  $n_{12} = n_{31} = n_{33} = n_4$  ist, und zwar dadurch, daß Einzelschichten verwendet werden, jeweils für die zwei dritten und vierte Schichten ( $n_{13}$  und  $n_2$ ) und die zwei siebenten und achten Schichten ( $n_{33}$  und  $n_4$ ). Derartige 7-Schichten-Beschichtungen können realisiert werden durch die Verwendung eines Materials mit niedrigem Brechungsindex, wie z. B. Magnesiumfluorid ( $MgF_2$ ), Lithiumfluorid ( $LiF$ ), Siliziumdioxyd ( $SiO_2$ ) oder Cryolite, und eines Materials mit hohem Brechungsindex, wie z. B. Titandioxyd ( $TiO_2$ ), Zirkondioxyd ( $ZrO_2$ ), Tantaloxyd ( $TaO_3$ ), Indiumoxyd ( $InO_2$ ) usw.

Entsprechend der vorliegenden Erfindung liegen die Dickenwerte der ersten bis siebenten der aufeinander folgenden Schichten, beginnend mit der obersten, an das Medium angrenzenden Schicht, zwischen den folgenden Werten:

Schicht	7	6	5	4	3	2	1
	$\frac{3\lambda}{16}$	$\frac{\lambda}{16}$	$\frac{\lambda}{8}$	$\frac{\lambda}{32}$	$\frac{7\lambda}{16}$	$\frac{5\lambda}{16}$	$\frac{\lambda}{8}$

Die unten angegebene Tabelle II gibt Zahlenwerte an, wobei  $ZrO_2$  (Brechungsindex 2,0) als Material mit hohem Brechungsindex und  $MgF_2$  (Brechungsindex 1,39) als Material mit niedrigerem Brechungsindex verwendet ist. In Tabelle II sind alle Dickenwerte in Einheiten der Standardwellenlänge ( $\lambda_s$ ) angegeben. Die Bezeichnung 1. bis 7. Schicht entspricht der Schichtfolge beginnend mit der obersten Schicht. Figur 6 zeigt die spektrale Charakteristik, die durch eine Kombination entsprechend Tabelle II erreicht wird.

Sofor ein Kombination aus anderen Materialien gewünscht ist, kann diese dadurch ermittelt werden, daß die äquivalenten Brechungsindizes durch die Anwendung anderer Materialien entsprechend der in Tabelle II gezeigten Beziehung ausgedrückt werden. Da nach Tabelle II die Dickenwerte der jeweiligen

2321159

Schichten für verschiedene Substrate eine lineare Beziehung zueinander haben, ist es ersichtlich, daß das gleiche erfundungsgemäße Ergebnis erreicht werden kann, nicht nur für ein Substrat aus optischem Glas, sondern auch für ein Substrat aus einem Einkristall, wie z. B.  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgO}$  oder ähnliche Materialien oder für ein Substrat mit irgendeinem anderen Brechungsindex.

Tabelle II

Schicht	7	6	5	4	3	2	1
Brechungs- index							
Schicht	1.39	2.00	1.39	2.00	1.39	2.00	1.39
Bre- chungs- index Substrat							
1.52	0.1092s	0.0232s	0.3432s	0.0482s	0.1142s	0.5082s	0.2402s
1.58	0.103	0.030	0.337	0.049	0.116	0.511	0.243
1.65	0.100	0.039	0.330	0.050	0.118	0.515	0.246
1.74	0.096	0.050	0.321	0.051	0.121	0.521	0.250
1.80	0.094	0.058	0.315	0.052	0.124	0.523	0.252
1.88	0.091	0.065	0.309	0.053	0.126	0.527	0.255

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Mehrschichten-Antireflexbeschichtung, die geeignet ist zur Verwendung auf einem Substrat, dessen Brechungsindex zwischen 1,43 und 2,0 beträgt, gekennzeichnet durch eine erste Schicht aus einem Beschichtungsmaterial, das einen niedrigen Brechungsindex hat, die auf dem Substrat aufgebracht und die weniger als  $\lambda/4$  dick ist, durch eine zweite Schicht aus einem Beschichtungsmaterial, das einen hohen Brechungsindex hat, die auf der ersten Schicht aufgebracht und weniger als  $\lambda/4$  dick ist, durch eine dritte Schicht aus einem Beschichtungsmaterial, das einen niedrigen Brechungsindex hat, die auf der zweiten Schicht aufgebracht ist und eine Dicke hat, die ungefähr zwischen  $5\lambda/16$  und  $7\lambda/16$  liegt, durch eine vierte Schicht aus einem Beschichtungsmaterial, das einen hohen Brechungsindex hat, die auf der dritten Schicht aufgebracht und weniger als  $\lambda/4$  dick ist, durch eine fünfte Schicht aus einem Beschichtungsmaterial, das einen niedrigen Brechungsindex hat, die auf der vierten Schicht aufgebracht und weniger als  $\lambda/4$  dick ist, durch eine sechste Schicht aus einem Beschichtungsmaterial, das einen hohen Brechungsindex hat, die auf der fünften Schicht aufgebracht und dicker als  $\lambda/2$  ist und durch eine siebente Schicht aus einem Beschichtungsmaterial, das einen niedrigen Brechungsindex hat, die auf der sechsten Schicht aufgebracht und angenähert  $\lambda/4$  dick ist, wobei  $\lambda$  eine ausgewählte Wellenlänge im Bereich vom nahen Ultravioletten bis zum nahen Infrarot ist.
2. Antireflexbeschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Schichtmaterial mit dem hohen Brechungsindex  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $TaO_3$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Pr_6O_{11}$ ,  $Ta_2O_3 \cdot Pr_6O_{11}$ ,  $InO$  oder  $InO_2$  und das Schichtmaterial mit dem niedrigen Brechungsindex  $MgF_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Na_3AlF_6$  oder  $LiF$  ist.

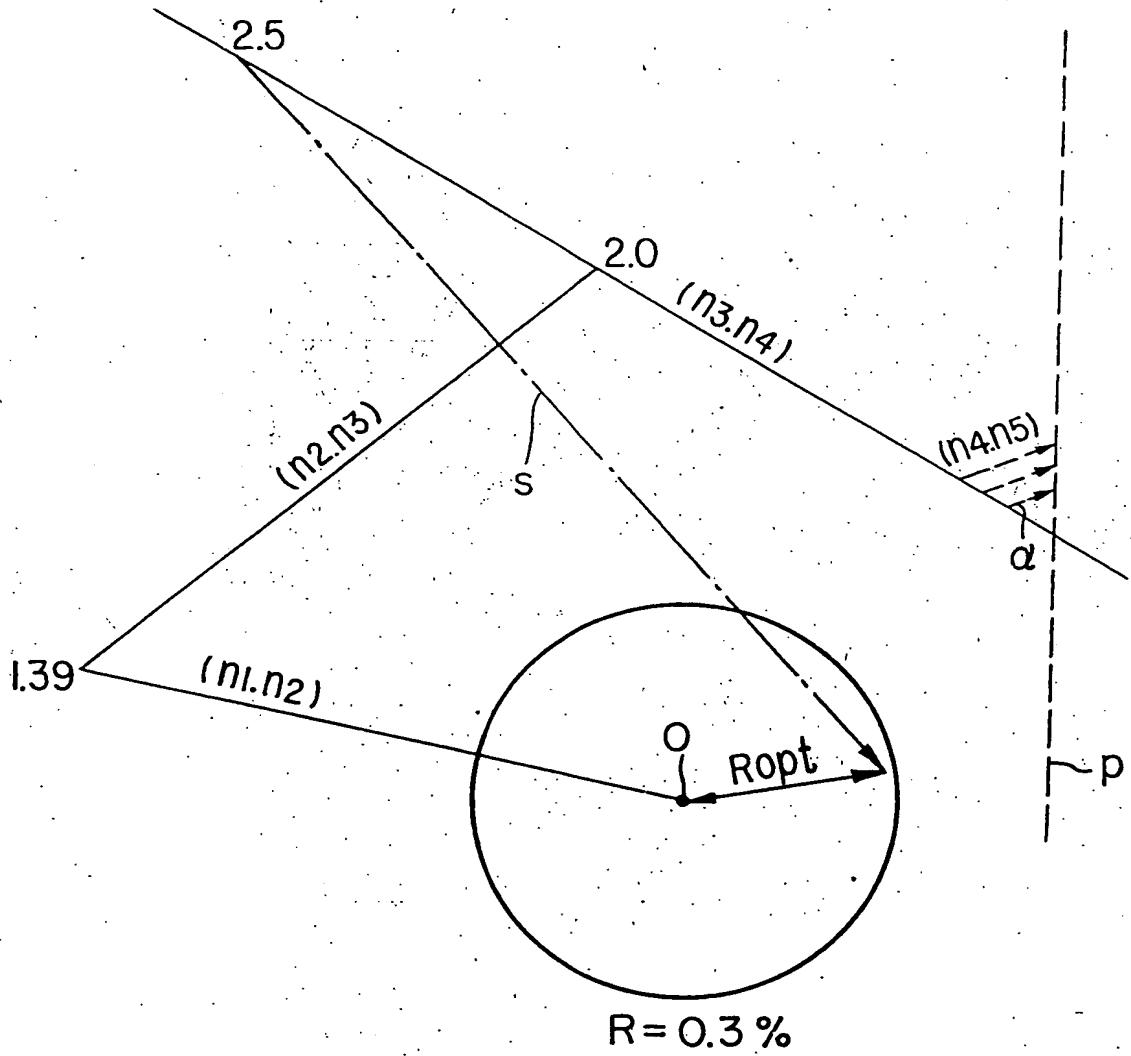
3. Antireflexbeschichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß für die erste, dritte, fünfte und siebente Schicht identisches Schichtmaterial mit niedrigem Brechungsindex und für die zweite, vierte und sechste Schicht identisches Schichtmaterial mit hohem Brechungsindex verwendet ist.
4. Antireflexbeschichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Material mit niedrigem Brechungsindex  $MgF_2$  und das Material mit hohem Brechungsindex  $ZrO_2$  ist.

29  
Leerseite

- 93.

232115S

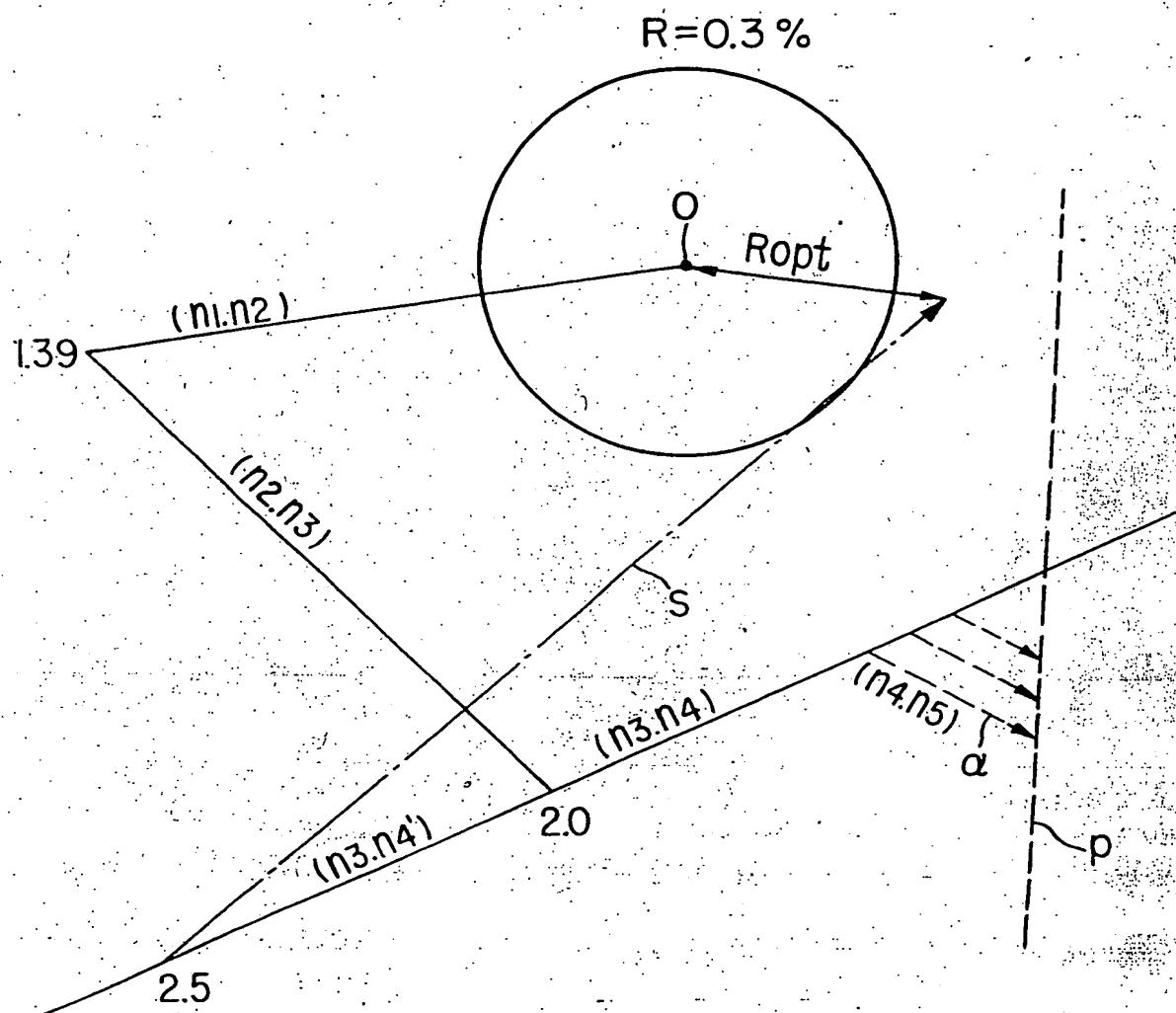
FIG. 3



309844 / 0519

2321159

FIG. 4

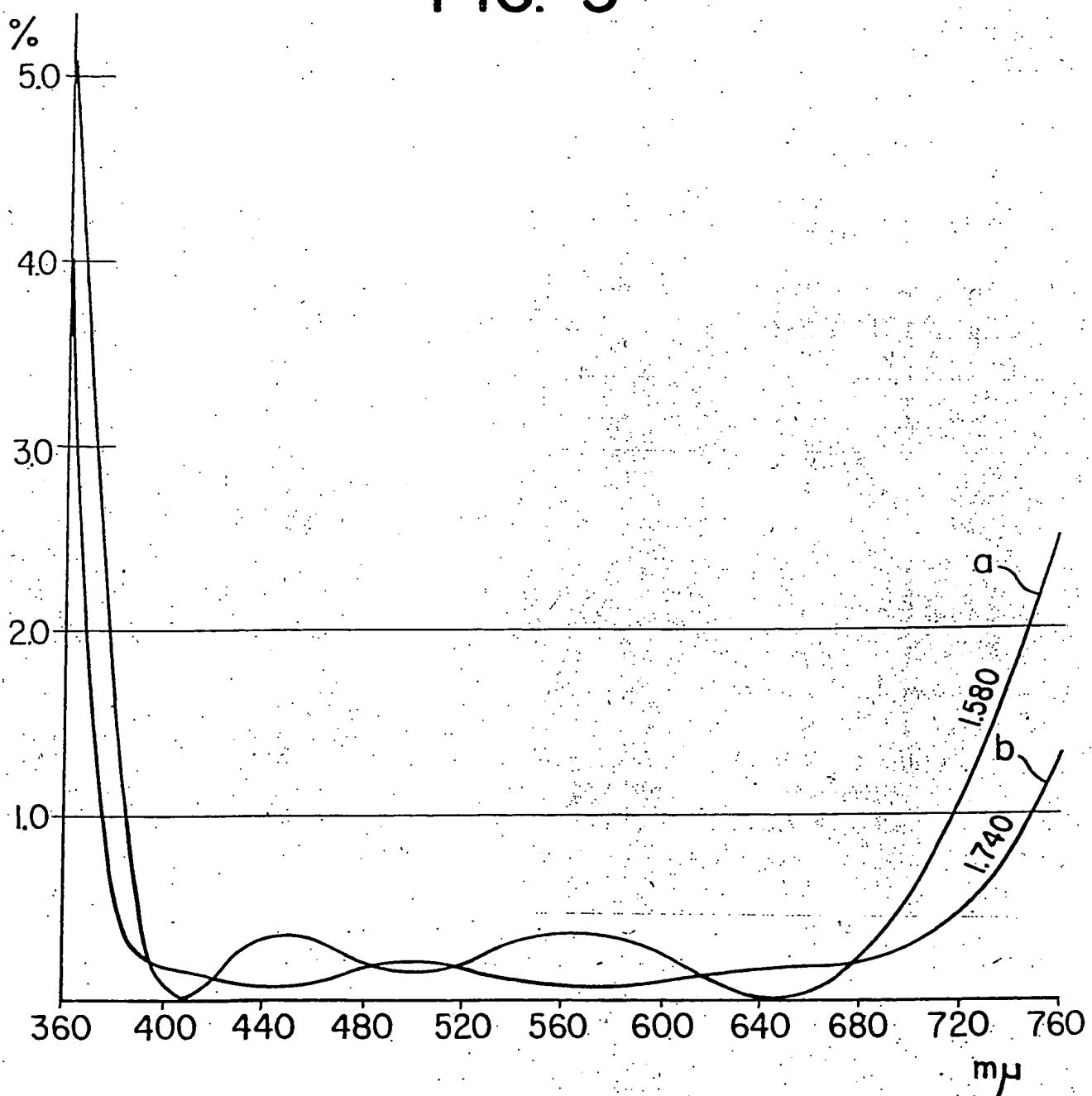


309844/0519

- 85 -

2321159

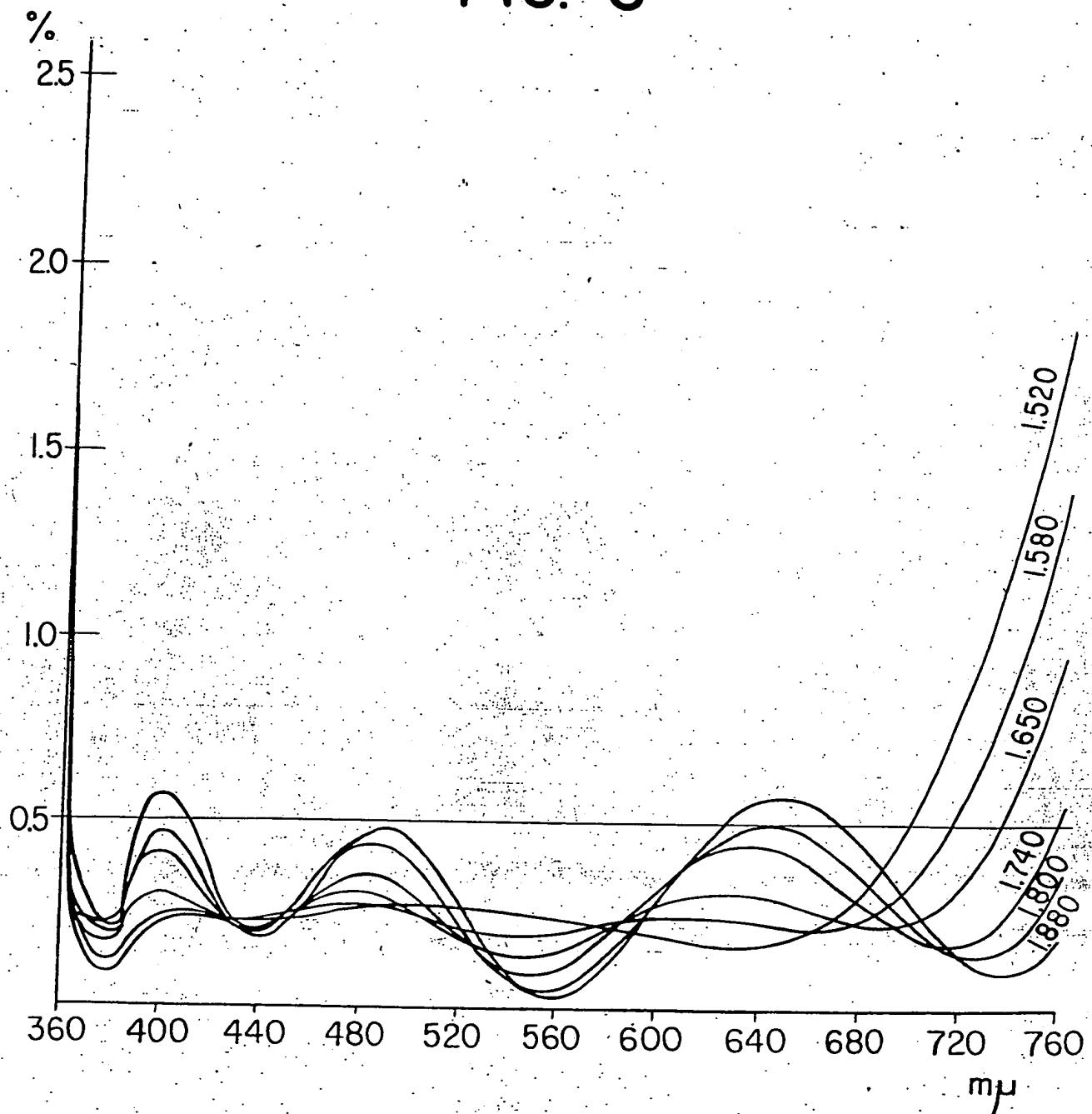
FIG. 5



309844 / 0519

• 86 •  
2321159

FIG. 6



309844/0519

2321159

• 97 •

FIG. 1

Patent no.  
D. 1973  
G.A.P. Chem. 22, 11, Mathenstr. 43

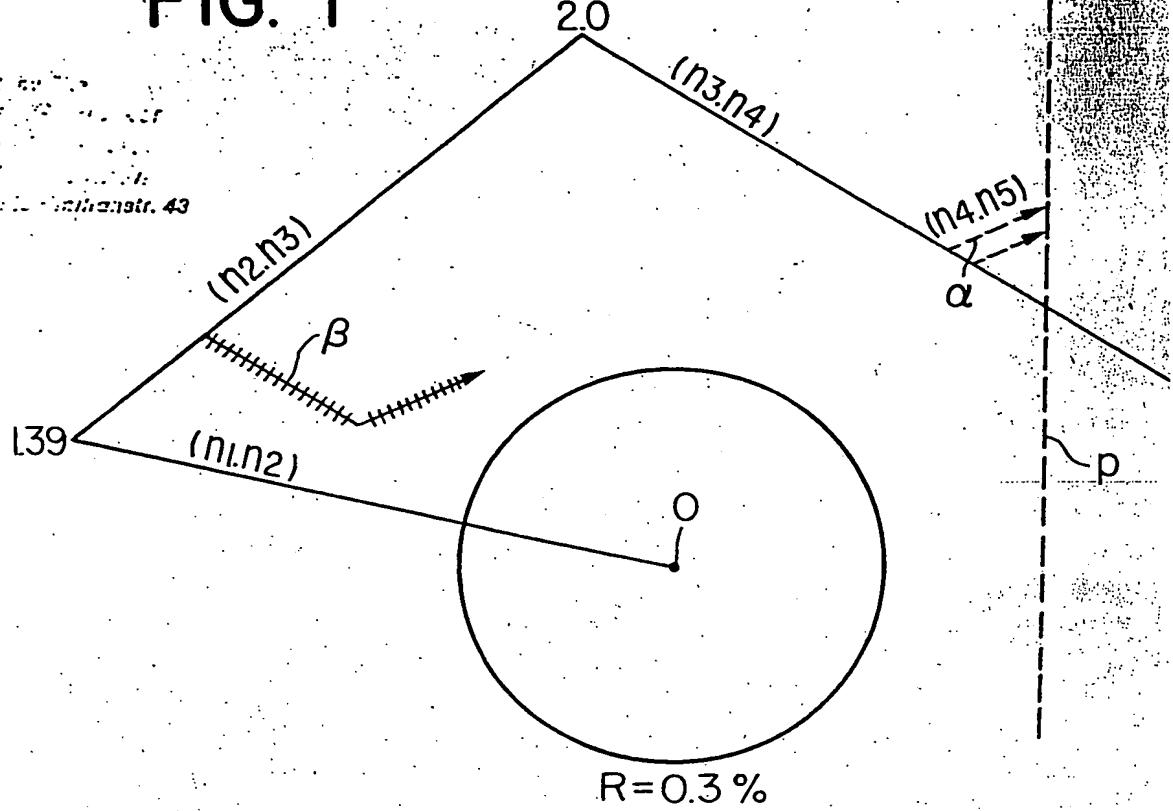
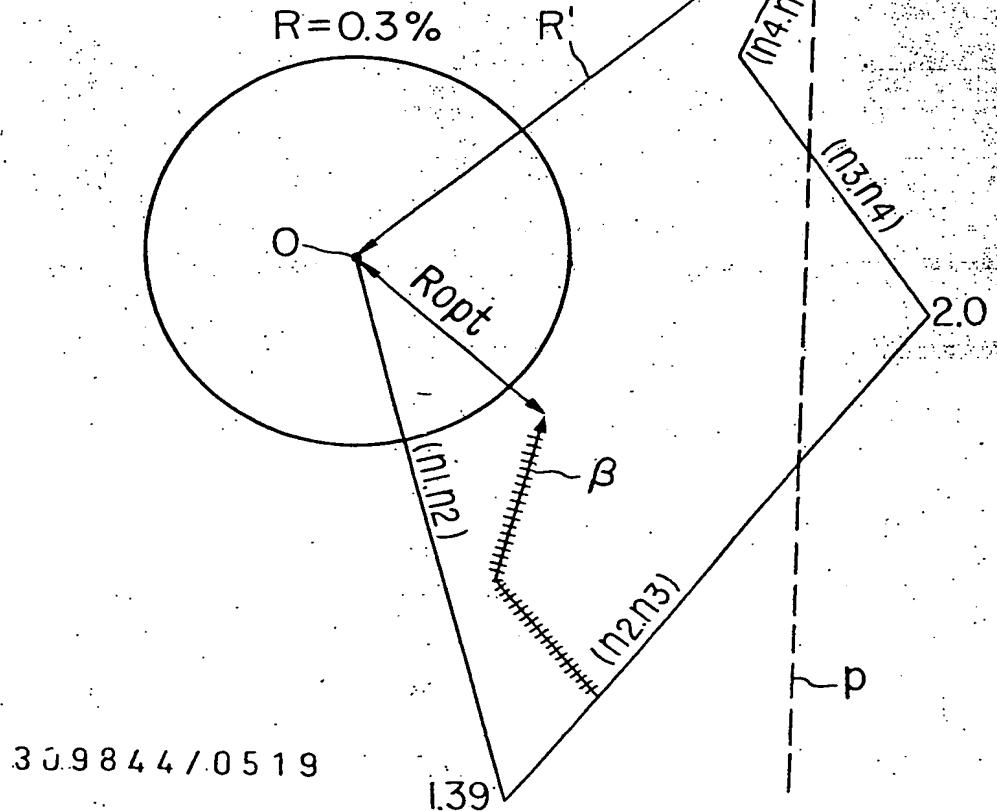


FIG. 2



30.9844 / 0519

42b 8 AT:26.04.73 OT:31.10.73

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.